

Exercice 1. Couplage de moment cinétique (épreuve 2008C.2.A.III)

16. Pour le système atome d'hydrogène :

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

A. $\hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S}$

Donc $\hat{H}^1 = A \hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{A}{2} [\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2] = \hat{H}^1$

Comme les valeurs propres de \hat{J}^2 , \hat{L}^2 et \hat{S}^2 sont $\hbar^2 J(J+1)$, $\hbar^2 L(L+1)$ et $\hbar^2 S(S+1)$, resp., les valeurs propres de \hat{H}^1 sont :

$$\frac{A\hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)].$$

18. Les valeurs possibles de J suivent une règle de Clebsch-Gordan :

$$|L-S| \leq J \leq |L+S|$$

J variant par saut de 1.

19. • Configuration fondamentale : $1s^1$
 $L = l_1 = 0$ $S = s_1 = \frac{1}{2}$
 $\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{1}{2}$ ie $J = \frac{1}{2}$.

On n'a qu'un choix possible, donc pas de levée de dégénérescence (valeur propre de \hat{H}^1 associée = 0)

- Première configuration électronique excitée : $2s^1$
idem (le nombre quantique principal n'entre pas en compte $L=0$).

20. • Seconde configuration électronique excitée: $2p^1$
 $L: l_1 = 1$ $S: s_1 = \frac{1}{2}$
 $\frac{1}{2} \leq J \leq \frac{3}{2}$ i.e. $J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$

On a deux choix possibles, donc deux valeurs propres différentes pour \hat{H}' , et donc levée de dégénérescence en 2 niveaux:

|| $\rightarrow J = \frac{1}{2}$ de dégénérescence 2 ($2J+1$)
 $\rightarrow J = \frac{3}{2}$ de dégénérescence 4 ($2J+1$)

21. On a donc deux transitions possibles et proches en énergie:

$^1P_{3/2} \leftarrow ^3S_{1/2}$ et $^3P_{3/2} \leftarrow ^3S_{1/2}$

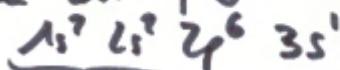
d'écart énergétique entre ces deux transitions correspond à la différence des valeurs propres de \hat{H}' associées:

$$\Delta E = h\nu = \frac{A\hbar^2}{2} \left\{ \left[\frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) - 1(1+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] - \left[\frac{5}{2} \left(\frac{5}{2} + 1 \right) - 1(1+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] \right\}$$

$$h\nu = \frac{A\hbar^2}{2} \left\{ -\frac{15}{4} \right\}$$

d'où le lien entre A et la position des raies ($\Delta\nu$).

22. Dans la configuration fondamentale, le sodium est



couche fermée

On a donc, l'exact parallèle de ce qu'on a vu pour l'hydrogène, avec deux transitions

|| $[Ne] 3p^1 (^1P_{3/2}) \leftarrow [Ne] 3s^1 (^2S_{1/2})$ et
 $[Ne] 3p^1 (^3P_{3/2}) \leftarrow [Ne] 3s^1 (^2S_{1/2})$

seulement explicables par le prix à payer du couplage spin-orbite.

Exercice 2. Fonction d'onde et probabilités

a.
$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = A^2 \int_0^a \frac{x^2}{a^2} dx + A^2 \int_a^b \frac{(b-x)^2}{(b-a)^2} dx = \frac{A^2}{a^2} \cdot \left[\frac{x^3}{3} \right]_0^a + \frac{A^2}{(b-a)^2} \cdot \left[\frac{(x-b)^3}{3} \right]_a^b = \frac{A^2 b}{3} = 1$$

donc $A = \sqrt{\frac{3}{b}}$

b.

c. Graphiquement, en $x=a$.

d. $\int_{-\infty}^a |\psi(x)|^2 dx \dots$

5. a) Approximation de Born-Oppenheimer: séparation des variables nucléaires et électroniques
b) Approximation orbitale (vide supra)
c) Application des regles de l'aufbau:

- regles de Pauli (électrons = fermions)
- regle de Klechkowski (issu de Slater)

6. L'approximation orbitale est trop faite pour rendre compte des observations spectroscopiques.

Il faut la corriger en prenant en compte la corrélation électronique.

Il faut aussi prendre en compte la couplage spin-orbite des électrons.

Ces deux corrections sont amenées par le schéma de couplage Russell-Saunders

(LS (L, S)), fournissant les états spectroscopiques. Les transitions permises entre états permettent de rendre compte du spectre.

7. • pour $\underbrace{3s^2}_{^1S} 3p^1$: ~~$1 + 0 + 1 = 2$~~ $l_1 = 1 = L$
 ~~$S + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$~~ $S_1 = \frac{1}{2} = S$

d'où un terme 2P , et

$$|1 - \frac{1}{2}| \leq J \leq |1 + \frac{1}{2}| \text{ i.e. } J = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$$

d'où les états $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$

• pour $3s^1 3p^2$, il est nécessaire de passer par un table de Slater (électrons équivalents)

m_s \ m_l	-2	-1	0	1	2	
3/2		1	1	1		
1/2	1	3	4	3	1	} 2D $L=2$ $S=1/2$
-1/2	1	3	4	3	1	
-3/2		1	1	1		} 4P $L=1$ $S=3/2$

On retrouve les termes :

2D , 4P , 2P , 3S

et on en déduit les états :

• pour 2D : $L=2$, $S=1/2$, donc $J = \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$
 i.e. $^2D_{3/2}$, $^2D_{5/2}$

• et de même :

$^4P_{1/2}$, $^4P_{3/2}$, $^4P_{5/2}$
 $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$
 $^3S_{1/2}$

On utilise le **schéma de couplage jj** pour traiter de l'exemple de $5p^1 5d^1$ (S_n excité)

1.

Pour $5p^1$: $l_1 = 1$ et $s_1 = 1/2$, donc $j_1 = 1/2, 3/2$

Pour $5d^1$: $l_2 = 2$ et $s_2 = 1/2$, donc $j_2 = 3/2, 5/2$

☞ Termes : $(1/2, 3/2), (1/2, 5/2), (3/2, 3/2)$ et $(3/2, 5/2)$.

2.

- Pour $(1/2, 3/2)$: $J = 1, 2$ ☞ Etats : $1(1/2, 3/2)$ et $2(1/2, 3/2)$
- Pour $(1/2, 5/2)$: $J = 2, 3$ ☞ Etats : $2(1/2, 5/2)$ et $3(1/2, 5/2)$
- Pour $(3/2, 3/2)$: $J = 0, 1, 2, 3$ ☞ Etats : $0(3/2, 3/2), 1(3/2, 3/2), 2(3/2, 3/2)$ et $3(3/2, 3/2)$
- Pour $(3/2, 5/2)$: $J = 1, 2, 3, 4$ ☞ Etats : $1(3/2, 5/2), 2(3/2, 5/2), 3(3/2, 5/2)$ et $4(3/2, 5/2)$

NB : Des fois on trouve aussi cette notation où J est indiqué avant le couple (j_1, j_2) : $J(j_1, j_2)$

Exercice 4. Spectroscopie de l'atome de strontium

9. État fondamental: $[^{36}\text{Kr}] 5s^2$

1^{er} état excité: $[^{36}\text{Kr}] 5s^1 4d^1$

On utilise les règles de Klechkowski et de Pauli.

10. • Pour l'état fondamental, les couches sont fermées, donc l'état est $[^1S_0]$.

• Pour l'état excité, les électrons sont non-équivalents:

$s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, donc comme $|s_1 - s_2| \leq S \leq |s_1 + s_2|$, on a $S = 0$ ou 1
 $l_1 = 0$ et $l_2 = 2$, donc de même $L = 2$.

On a deux termes: 1D et 3D

↳ pour 1D , $|L-S| \leq J \leq L+S$ donc $J = 2$: $[^1D_2]$

↳ pour 3D , $J = 1, 2$ ou 3 : $[^3D_1, ^3D_2, ^3D_3]$

• D'après les règles de Hund généralisées:

$^1S_0 < ^3D_1 < ^3D_2 < ^3D_3 < ^1D_2$.

11. • État fondamental: $l = 0$ et $s_1 = \frac{1}{2}$, donc $j_1 = \frac{1}{2}$, et de même $j_2 = \frac{1}{2}$.
 Pour $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, on doit pouvoir générer $J = 0$ ou 1 ; cependant, par la règle d'exclusion de Pauli seul $J = 0$ a du sens:

$[^1S_0]$ ou $(s_1 s_2) 0$.

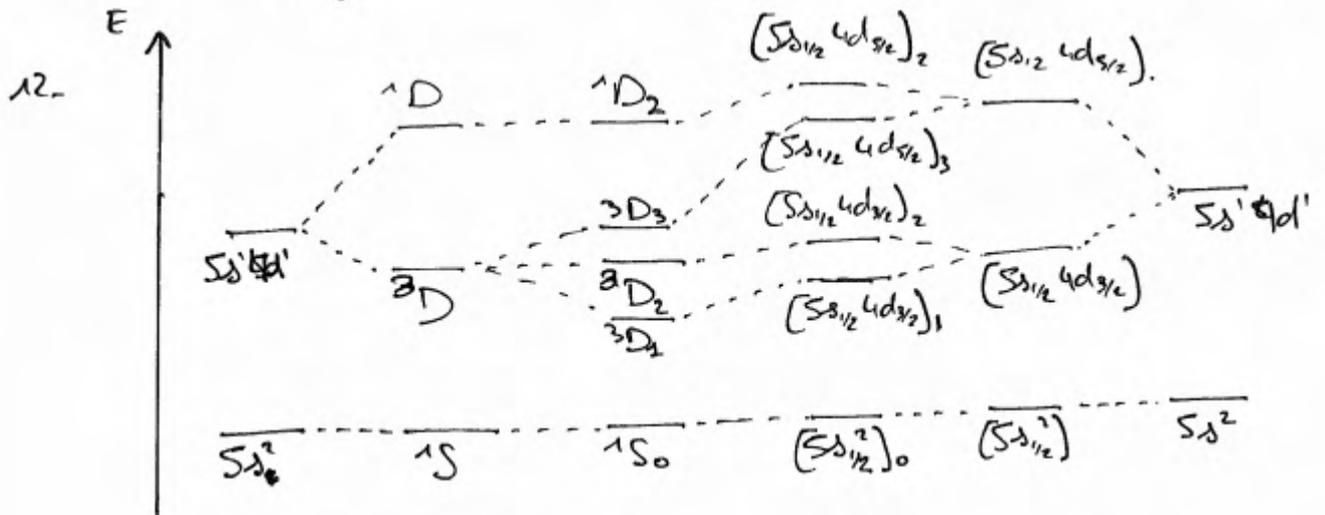
- État excité : $l_1 = 0$ et $s_1 = 1/2$ donc $j_1 = 1/2$.
 $l_2 = 2$ et $s_2 = 1/2$ donc $j_2 = 3/2$ ou $5/2$.

$(1/2, 3/2)$ génère $J = 1$ ou 2

$$\boxed{[S_{1/2}^{\uparrow} \uparrow d_{3/2}^{\uparrow}]_1 \text{ et } [S_{1/2}^{\uparrow} \uparrow d_{5/2}^{\uparrow}]_2}$$

$(1/2, 5/2)$ génère $J = 2$ ou 3

$$\boxed{[S_{1/2}^{\uparrow} \uparrow d_{5/2}^{\uparrow}]_2 \text{ et } [S_{1/2}^{\uparrow} \uparrow d_{5/2}^{\uparrow}]_3}$$



Exercice 5. Spectroscopie rotationnelle

22. Aucune force extérieurement appliquée : $E_p = 0$, ainsi

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \frac{1}{r_0^2} \times \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

23. On remarque que

$$\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\sin \theta} \left(\cos \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right)$$

$$= \frac{1}{\tan \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$$

donc il vient immédiatement que $\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$

24. On a $[\hat{H}, \hat{L}^2] = \left[\frac{\hat{L}^2}{2I}, \hat{L}^2 \right] = \frac{\hat{L}^2 \cdot \hat{L}^2}{2I} - \frac{\hat{L}^2 \cdot \hat{L}^2}{2I} = 0$.

Ces deux opérateurs commutent, donc les fonctions propres de l'un sont fonctions propres de l'autre : on peut donc utiliser les nombres quantiques de \hat{L}^2 pour décrire l'état énergétique.

25. Pour une transition $J \rightarrow J+1$, le différentiel d'énergie vaut :

$$E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+2) - B(J)(J+1)$$

$$= 2B(J+1) = \frac{\hbar^2}{I} (J+1)$$

En termes de nombre d'onde, on a $\frac{h}{4\pi^2 I c} (J+1)$.

Enfin, entre deux raies successives, on a un écart de :

$$\Delta \sigma = \frac{h}{4\pi^2 I c} \left[(J+2) - (J+1) \right] = \frac{h}{4\pi^2 I c}$$

Ainsi, les raies sont également espacées.

26. On voit bien le peigne attendu pour des transitions entre états successifs.
 Si on pouvait avoir des transitions $J \rightarrow J+n$ ($n \in \mathbb{Z}, +\infty[$),
 on aurait $E_{J+n} - E_J = B(J+n)(J+n+1) - BJ(J+1)$

$$= B[J^2 + (n+1)J + nJ + n(n+1) - J^2 - J] = B[2nJ + n(n+1)]$$

$$= Bn(2J + n + 1) = \frac{h^2}{2I} (2J + n + 1)$$

et donc $\Delta J = \frac{hn}{8\pi^2 Ic} [2(J+n+1) - (2J+n+1)] = \frac{h}{4\pi^2 Ic} \cdot n = \Delta J$.

Ainsi, si on pouvait avoir des transitions entre états non successifs, les raies seraient d'absorbance linéairement différentes.

27. Comme $\mu R_0^2 = I$, on a donc :

$$R_0 = \sqrt{\frac{I}{4\pi^2 \mu c \Delta J}} = 1,29 \text{ \AA}$$

(dans la littérature, on trouve 1,274 - 1,275 \AA selon l'isotopométrie).